

БАГАТОФАКТОРНЕ МАТЕМАТИЧНЕ ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ ПРИ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ ФЕРУМУ(II) РОЗЧИНОМ КУПРУМ(II) СУЛЬФАТУ

Ферум є одним з найбільш поширених елементів як за вмістом в складі земної кори, так і за числом об'єктів, в яких він зустрічається. Тому його визначення в цих об'єктах відрізняється великою різноманітністю. Це пояснюється не тільки різною природою об'єктів, в яких відбувається визначення, але й різними вимогами до чутливості, селективності, швидкості визначення, складності методу, доступності і якості реагентів та апаратури. В даній роботі об'єктом дослідження вибрана реакція між компонентами систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Стандартна величина редокс-потенціалу системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює +0,77 В, а системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ - +0,17 В. За правилами визначення напрямку перебігу окисно-відновної реакції вона буде відбуватися так:



В попередніх наших роботах було показано, що реальні редокс-потенціали означених систем можуть бути змінені в широких межах. Наприклад, потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ суттєво залежить від концентрації галогенід-йонів. В основному, на цю величину впливає концентрація хлорид-, і особливо бромід-йонів. Це було використано в наших роботах для розробки методик кількісного визначення різних елементів в різних об'єктах [1-9]. Крім цього виявлені й інші чинники впливу на величини редокс-потенціалів систем в реакції, що досліджується. На основі цих досліджень були створені методики електрометричного визначення феруму(II) за допомогою розчинів CuSO_4 [10-11]. В даних роботах показаний значний вплив наступних чинників на це визначення: концентрації бромідів, рН розчину, температури і концентрації молібдату при титруванні (рис. 1).

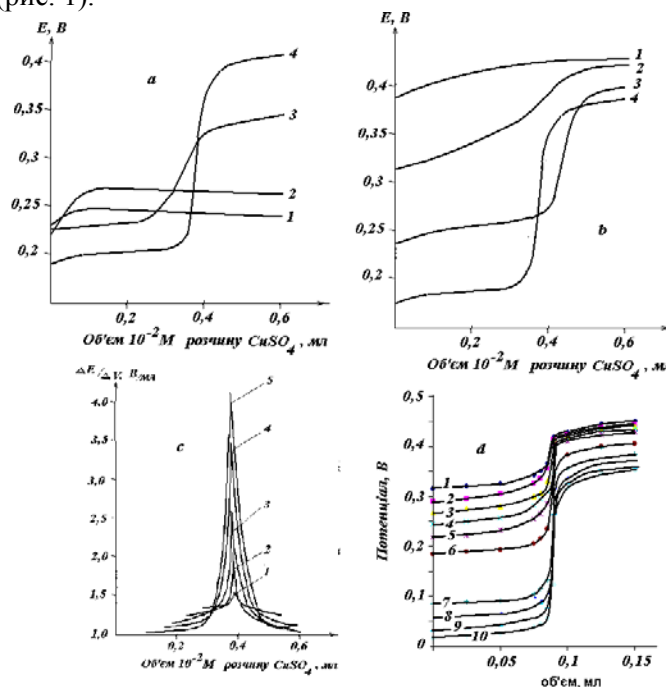


Рис. 1. Зі зростанням номера кривої зростає: а – концентрація бромідів; б – рН розчину; с – температура; д – концентрація молібдату

Завдяки комплексній дії цих чинників було показано, що реакцію (1) можна кількісно проводити в зворотному напрямку. Але деякі питання, що зв'язані не з якісною, а з кількісною характеристикою впливу даних чинників розкриті не повністю. Тому не можна стверджувати, що оптимальні умови потенціометричного визначення феруму(II) за допомогою титрованого розчину CuSO_4 встановлені остаточно і корекції не потребують. В попередніх роботах не вивчалась взаємодія між чинниками впливу. Це дуже важливо для покращення таких характеристик аналітичної методики як тривалість визначення, його точність, спрощення операцій підготовки зразків та економічність. В роботі було враховано, що ці питання найшвидше можуть бути розв'язані з використанням багатофакторного планування експерименту на двох рівнях [12]. Одна з перших робіт по використанню такого планування в потенціометрії була

виконана Віртаненом [13] для аналізу трьохкомпонентної суміші за допомогою трьох йонселективних електродів. В подальшому вже використовували чотирьохфакторне планування для аналізу складніших об'єктів [14-21] та створення нових електродних систем. В роботі [22] проведений аналіз способів презентації експериментальних даних при чотирьохфакторному плануванні в потенціометрії. Орієнтуючись на одержані раніше результати, що стосуються вивчення даної реакції і застосуванню математичного планування експерименту, в представленій роботі визначені такі показники на кривій потенціометричного титрування, які залежать від названих вище факторів і можуть відігравати роль параметрів оптимізації. На рис. 2 ці показники позначені цифрами. Наводимо характеристику цим показником.

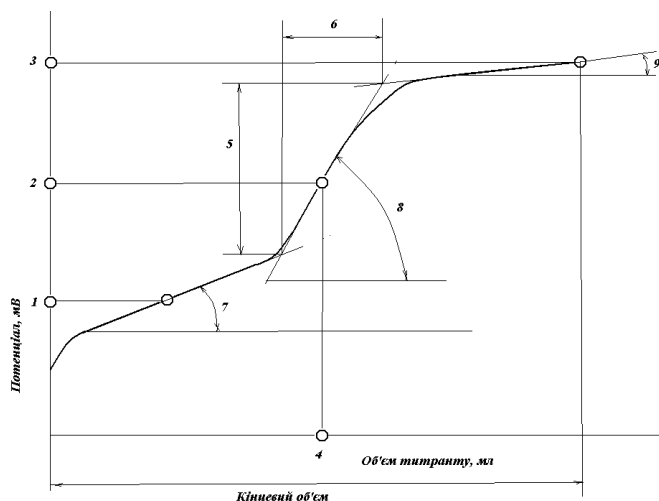


Рис.2. Показники, що визначають із кривої потенціометричного титрування для складання рівнянь регресії за результатами експерименту

В точці 1 визначають потенціал системи в той момент, коли об'єм витраченого реагенту вдвічі менший ніж його еквівалентна кількість. За цих умов половина двовалентного феруму буде окиснена і концентрація окисника та відновника даної системи будуть рівні. До моменту еквівалентності потенціал цієї редокс-пари визначає потенціал всієї системи. Цей потенціал залежить від концентрацій окисника і відновника:

$$\varphi = \varphi_0 + 0,058 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}].$$

Враховуючи умовну рівність концентрацій Fe^{3+} і Fe^{2+} цей вираз можна спростити:

$$\varphi = \varphi_{01},$$

де φ_{01} – реальний потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, який за даних умов не залежить від концентрацій окисненої і відновленої форм і відіграє роль стандартного потенціалу. Цей потенціал не дорівнює табличному значенню стандартного потенціалу +0,77 В, тому що зміна складу розчину в процесі експерименту викликає зміну форм, у вигляді яких в розчині знаходяться окисник і відновник даної системи. Рівняння регресії, яке відображає вплив різних факторів та міжфакторної взаємодії на цей показник, дозволить полегшити аналіз станів компонентів системи.

Точка 2 дозволяє визначити потенціал системи в момент еквівалентності. За об'ємом витраченого реагенту (т. 4), та його концентрацією визначають інший параметр оптимізації – v_1/v_2 , який показує співвідношення кількостей речовини купруму и феруму в момент еквівалентності. За законами класичної потенціометрії: потенціал в точці еквівалентності теоретично залежить від реальних потенціалів даних систем:

$$\varphi = (n\varphi_{01} + m\varphi_{02})/(n + m),$$

де φ – потенціал в точці еквівалентності (т.2), φ_{01} і φ_{02} – умовні стандартні потенціали даних систем (реальні потенціали), n і m – кількості електронів, які приєднують або віддають компоненти обох редокс-систем при відновленні або окисненні. В даному випадку $n = m = 1$, тому

$$\varphi = (\varphi_{01} + \varphi_{02})/2$$

Ця залежність дозволяє визначити реальний потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, тому що потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ буде відомий (т. 1).

В точці 3 визначається потенціал системи, коли об'єм доданого титранту вдвічі перевищує еквівалентний. В цей момент сумарні концентрації всіх форм одно- і двохвалентного купруму повинні бути рівні і φ_{02} = потенціалу системи в точці 3. Між характеристиками т. 1 і т. 3 існує подібність, але в випадку т. 3 вона стосується системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Різниця потенціалів 5, об'єм титранту 6 і кут 8 (краще його тангенс) є характеристиками процесу під час стрибка титрування. Різниця потенціалів 5 ($\Delta\phi$) характеризує необоротність процесу, об'єм титранту 6 і тангенс кута 8 – характеризують швидкість його проходження та можливість точного визначення точки кінця титрування.

Тангенс кута 7 залежить від співвідношення концентрацій дво- і тривалентного феруму. Великі позитивні значення коефіцієнтів регресії в рівнянні для цього параметра оптимізації будуть вказувати на зростання концентрації Fe^{3+} або зменшення концентрації Fe^{2+} при зростанні того чи іншого фактора або їх комбінації. Відповідно, негативні значення коефіцієнтів будуть відповідати зворотнім ефектам.

Теж ж саме можна стверджувати про тангенс кута 9, але він вже буде характеризувати вплив факторів на зміну концентрації компонентів, або їх співвідношення в системі Cu^{2+}/Cu^{+} .

Важливою проблемою для проведення математичного планування даного експерименту є вибір координат центра плану та рівнів факторів. Нижнім рівнем для рН та концентрації бромідів були взяті такі їх значення, при яких був виявлений позитивний вплив цих факторів на можливість окиснення Fe^{2+} бромocupратом(II). Верхнім рівнем для рН взята величина, вище якої процес гідролізу солей системи призводить до погіршення результатів визначення. Це спостерігається при $pH > 6$. Верхній рівень бромідного фактора розраховували із максимально можливого об'єму доданого насиченого розчину броміду калію до зразку, що титрується. Визначені таким чином максимальна і мінімальна концентрації бромідів складають відповідно 3.4 і 5.2 моль/л.

Вплив молібдат-йонів стає помітним вже при невеликих кількостях доданого молібдату натрію – 0.05 г на 25 мл розчину. Верхній рівень обмежили масою солі що дорівнювала 0.8 г.

Рівні температурного фактора вибрали з міркувань зручності їх створення і утримання їх сталими при проведенні експерименту. Нижній рівень – це кімнатна температура, під час проведення експерименту вона дорівнювала 20°C. Верхній рівень – температура 60°C. Отже, координати центра плану такі: $pH=5$; $C_{Br-}= 4.3$ моль/л; $m_{Na_2MoO_4}=425$ мг; $T = 40^\circ C$. Матриця планування представлена в таблиці.

Таблиця

Повний факторний експеримент 2^4

№ зразку	Фактори в безрозмірній системі координат				Фактори в реальному масштабі			
	C_{Br-}	pH	$m_{Na_2MoO_4}$	T	C_{Br-} моль/л	pH	$m_{Na_2MoO_4}$ г	T, °C
1	+1	+1	+1	+1	5.2	6	0.80	60
2	+1	+1	+1	-1	5.2	6	0.80	20
3	+1	+1	-1	+1	5.2	6	0.05	60
4	+1	+1	-1	-1	5.2	6	0.05	20
5	+1	-1	+1	+1	5.2	4	0.80	60
6	+1	-1	+1	-1	5.2	4	0.80	20
7	+1	-1	-1	+1	5.2	4	0.05	60
8	+1	-1	-1	-1	5.2	4	0.05	20
9	-1	+1	+1	+1	3.4	6	0.80	60
10	-1	+1	+1	-1	3.4	6	0.80	20
11	-1	+1	-1	+1	3.4	6	0.05	60
12	-1	+1	-1	-1	3.4	6	0.05	20
13	-1	-1	+1	+1	3.4	4	0.80	60
14	-1	-1	+1	-1	3.4	4	0.80	20
15	-1	-1	-1	+1	3.4	4	0.05	60
16	-1	-1	-1	-1	3.4	4	0.05	20

На рис. 4 представлена схема потенціометричної установки, що використана для експерименту.

Не менш важливою проблемою виявився вибір індикаторного електрода. Спочатку з цією метою був використаний графітовий електрод. При цьому були виявлені суттєві недоліки графітового електрода, які зробили неможливим його застосування. З вад електрода необхідно вказати на нечіткий характер стрибка титрування при потенціометричному визначенні і навіть на порушення закономірностей, зв'язаних із впливом молібдату, що були встановлені раніше [10-11]. Тому в подальшому використовували платиновий електрод, про безсумнівні переваги якого можна зробити висновок із простого порівняння кривих потенціометричного титрування однакових кількостей Fe^{2+} розчином $CuSO_4$ в однакових умовах у присутності невеликих кількостей молібдату натрію (0.2 г).

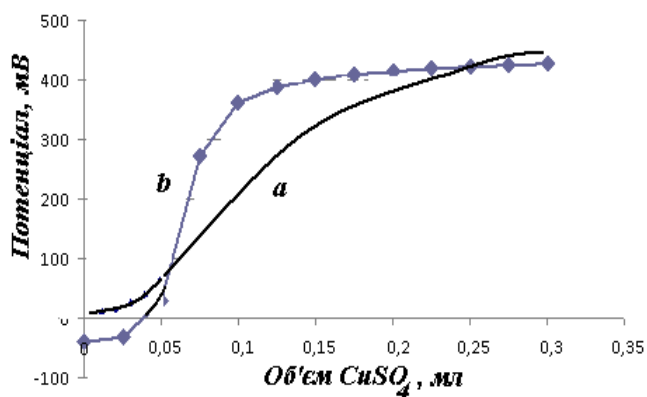


Рис.3. Криві титрування 112 мкг Fe²⁺ при концентрації KBr 3.4 моль/л і рН=5 з графітовим (а) і платиновим (б) електродами

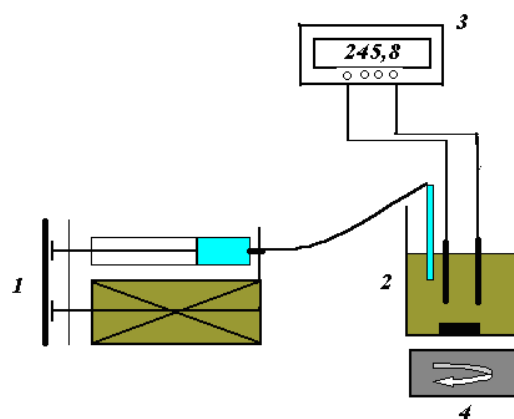


Рис.4. Схема установки для потенціометричних досліджень: 1 –дозатор медичний; 2 – електрохімічна комірка; 3 – цифровий вольтметр; 4 – магнітна мішалка з контрольованим нагріванням

РЕЗЮМЕ

Проведений аналіз реалізації чотирьохфакторного математичного планування експерименту потенціометричного визначення феруму(II) за допомогою CuSO₄ на фоні бромиду калію. Визначені чинники впливу, обґрунтований вибір параметрів оптимізації, складена матриця планування і вибраний індикаторний електрод.

РЕЗЮМЕ

Выполнен анализ четырёхфакторного математического планирования эксперимента при потенциометрическом определении Fe²⁺ с помощью CuSO₄ на фоне бромида калия. Определены факторы влияния, параметры оптимизации, составлена матрица планирования и выбран индикаторный электрод.

SUMMARY

The interaction of Fe²⁺ with Cu²⁺ is studying by the method of potentiometric titration. The influence of bromide, pH, temperature and molybdate is investigated. Four-factorial is used.

ЛІТЕРАТУРА

- Ахметшин А. Г. Дифференциальное амперометрическое определение меди и висмута диэтилдимеркаптопирином / А. Г. Ахметшин, Ю. И. Усатенко, А. М. Аришкевич // Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. Сборник научных трудов ДГУ. Днепропетровск. – 1970. – С. 130–136.
- Черноморченко Л. И. Взаимодействие хиноксалин-2,3-дитиола с ионами меди (I, II) / Л. И. Черноморченко, А. Г. Ахметшин, В. Т. Чуйко // Журнал аналитической химии. – 1971. – Т. 26. – С. 691–696.
- Ларькова В. М. Изучение взаимодействия меди (II, I) с этилксантогенатом калия в присутствии хлоридов/ В. М. Ларькова, А. Г. Ахметшин //Деп. ВИНТИ, Иваново. – 1977. – № 1572–77.
- Ахметшин А. Г. Способ определения меди и цинка при их совместном присутствии/ А. Г. Ахметшин, В. М. Ларькова// А.С. 971798 (1982)// Б.И. – 1982. – №41.
- Демид А. Є. Аналітичне використання електрохімічних властивостей галогенкупратів (I) і (II) та сульфуровмісних органічних реагентів / А. Є. Демид, А. Г. Ахметшин // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2002. – №6. – С.38–40.
- Demyd A. Y. Amperometric Analysis of Multicationic Mixtures with Sodium Diethyldithiocarbamate / A. Y. Demyd, A. G. Akhmetshin // Collection articles 8th Analytical Russian – German – Ukrainian Symposium (ARGUS) Hamburg, Germany. – 2003. – P. 53–65.
- Демид А. Є. Електрометричне визначення Купруму(II) і Нікелю(II) при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу / А. Є. Демид, Д. О. Польовий, А. Г. Ахметшина [та ін.] // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2004. – №8. – С.41–47.
- Ахметшин А. Г. Осаждения Кобальту диэтилдитиокарбаматом при амперометричному титровании у присутності Купруму / А. Г. Ахметшин, А. Є. Демид, А. Г. Ахметшина // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2005. – № 9. – С. 29–33.
- Ахметшин А. Г. Вольтамперометрическое исследование растворов солей меди на фоне галогенидов/ А. Г. Ахметшин, А. Г. Ахметшина // Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по полярографии, Усть-Каменогорск. – 1987. – С. 7, 8.
- Кос Н. М. Электрометрическое титрование железа(II) медью(II) в присутствии бромидов / Н. М. Кос, А. П. Митлошук, А. Г. Ахметшина [и др.] // Заводская лаборатория. – 1993. – №7 – С.16–18.

11. Ахметшин А. Г. Електрометричне дослідження впливу різних чинників на рівновагу в системі ферум(II) – бромocupрати / А. Г. Ахметшин, З. І. Янів, Я. В. Панасюк // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2012. – №19. – С.40–49.
12. Ахназарова О. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / О. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978. – 329 с.
13. Virtanen R. Analysis of multi-ion solution with several ion-selective electrodes / R. Virtanen // Conference on ion-selective electrodes. Budapest. – 1977. – P. 589–595.
14. Ахметшин А. Аналіз чотирикомпонентних сумішей катіонів методом іоноселективної потенціометрії / А. Ахметшин, В. Коробчук, А. Ахметшина // Вісник Тернопільського приладобудівного інституту. – 1996. – № 2. – С. 51–58.
15. Ахметшин А. Проблеми наочності і практичного використання чотирифакторного математичного планування в йоноселективній потенціометрії при аналізі води / А. Ахметшин, В. Барановський, А. Ахметшина, В. Коробчук // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 1997. – Т. 2, Вип. 1. – С. 62–69.
16. Akhmetshin A. Use of four-factorial design in ion-selective potentiometry for analysis of multi-ionic solutions / A. Akhmetshin, V. Baranovsky, A. Akhmetshina // Fresenius J. Anal. Chem. – 1998. – N. 361. – P. 282–284.
17. Дослідження природної води Тернопілля та контроль якості харчових продуктів комбінуванням методів йоноселективної потенціометрії та багаточинникового планування / О. П. Приймак, О. С. Токарський, А. Г. Ахметшина [та ін.] // XV Укр. конф. з неорг. хімії з міжнародною участю. – К., 2001. – С. 300.
18. Приймак О. П. Обробка результатів аналізу при багаточинниковому плануванні експерименту в йоноселективній потенціометрії / О. П. Приймак, В. С. Барановський, А. Г. Ахметшин // Восьма наук. конф. "Львівські хімічні читання". – Львів, 2000. – С. 1.
19. Использование мультиэлектродной системы для анализа молока на основе многофакторного планирования эксперимента / А. Ахметшина, А. Ахметшин, О. Приймак [и др.] // Микросистемная техника. – 2001. – № 11. – С. 25–29.
20. Использование мультиэлектродной системы для анализа молока / А. Г. Ахметшин, А. Г. Ахметшина, О. С. Токарский [и др.] // Всеросс. конф. «Сенсор –2000». – С–Пб., 2000. – С. 152.
21. Новий підхід до використання йоноселективної потенціометрії в аналізі молока / А. Г. Ахметшин, О. П. Приймак, О. С. Токарський [та ін.] // Наукові записки Тернопільського держ. пед. ун-ту ім. В. Гнатюка. – Сер. хім. – Тернопіль, 2000. – № 5. – С. 27–31.
22. Планування експерименту в йоноселективній потенціометрії з метою аналізу і створення нових електродних систем / А. Г. Ахметшин, А. Г. Ахметшина, В. Р. Гевко [та ін.] // Всеукр. конф. з аналіт. хімії: Тези доп. – Ужгород, 1998. – С. 163.
23. Ахметшин А. Г. Аналіз способів презентації експериментальних даних в йоноселективній потенціометрії при чотирихчинниковому плануванні в системі з чотирьох електродів / А. Г. Ахметшин // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2011. – № 18. – С.43–50.

Поступило до редакції 28.02.2013 р.

Н. М. Гловин

**Відокремлений підрозділ Національного університету біоресурсів і природокористування України
«Бережанський агротехнічний інститут», м. Бережани**

УДК 543. 3: 628. 1

ОЦІНКА ВПЛИВУ РУХОМИХ ФОРМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ Pb, Cu, Ni, Cd, Zn НА ЯКІСТЬ ПІДГРУНТОВИХ ВОД ЗА ДОПОМОГОЮ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Зростання антропогенного пресингу в міських екосистемах супроводжується техногенним забрудненням навколишнього середовища, негативний вплив якого відбивається на якості джерел водопостачання й здоров'ї людей. На сьогодні основними чинниками антропогенної деградації міських екосистем є автотранспорт та об'єкти паливно-енергетичного комплексу. Найпотужніше підприємство енергетичної галузі в західному регіоні України – Бурштинська теплоелектростанція (БуТЕС) є основним забруднювачем довкілля, зокрема й підґрунтових вод, на Прикарпатті. Сучасні підходи до оцінки екологічного стану нецентралізованих джерел водопостачання в зоні впливу БуТЕС стосуються переважно абіотичного блоку екосистеми. Адекватна оцінка можлива за умови поєднання класичних фізико-хімічних методів аналізу [1].

Державна цільова програма сталого розвитку сільських територій на період до 2020 р. [2] передбачає забезпечення постійного контролю якості навколишнього середовища в сільських населених пунктах, у т.ч. джерел водопостачання. Однією із проблем якості питної води аграрних територій є її висока твердість та загальна мінералізація. Нецентралізовані джерела водопостачання представлено зрідка підземними (води свердловин) і переважно підґрунтовими (води криниць) водами. Державна санітарно-епідеміологічна